

Конверсия природного газа под действием ВУФ-облучения

С.Б. Алексеев, В.М. Орловский, В.А. Панарин,
А.И. Суслов, В.Ф. Тарасенко*

Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический, 2/3

Поступила в редакцию 28.07.2009 г.

Рассматривается принципиально новое направление, основанное на проведении фотохимических процессов в потоке газа с использованием мощных источников ультрафиолетового излучения.

Приведены результаты исследований по облучению природного пластового газа вакуумно-ультрафиолетовым излучением (длина волны $\lambda \sim 172$ нм) в проточном фотореакторе (режим дросселирования). В реальных условиях (давление газа в промысловой скважине 80 атм) исследовалось в режиме дросселирования воздействие УФ-излучения ($\lambda = 172$ нм) на фазовые переходы в природном газе, содержащем пары воды. Показано, что обработка газовой струи УФ-облучением приводит к увеличению выхода конденсата в 2–16 раз и уменьшению концентрации воды в 11 раз (точка росы изменяется на 17 °С).

Ключевые слова: Хе-эксилампы, конверсия природного газа, эффект стимулированной конденсации, неравновесная конденсация; Xe-exilamps, conversion of natural gas, effect of stimulated condensation, non-equilibrium condensation.

Введение

Процессы структурного изменения углеводородов под действием УФ-излучения важны для понимания экологических проблем атмосферной химии и технологии переработки углеводородного сырья.

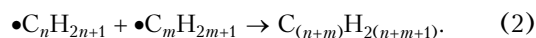
Исследование процессов структурного изменения углеводородов играет значительную роль в современных технологиях переработки углеводородного сырья. В рамках подготовки газа к транспортировке существуют технические задачи первичной переработки и подготовки добытой газовой смеси к возможно более эффективному выделению конденсата и транспорту газа по трубам. Любое, даже относительно малое, повышение эффективности в масштабах отрасли приводит к заметному экономическому эффекту, что делает решение задачи актуальным.

Низкотемпературные процессы как в промышленных, так и в заводских условиях позволяют производить очистку природного газа от воды и выделять тяжелые углеводородные компоненты на газоконденсатных месторождениях [1–3]. В настоящей статье рассматривается принципиально новое направление, основанное на фотохимических процессах в потоке газа с использованием мощных источников ультрафиолетового излучения. К настоящему времени разработаны различные формы излучателей, которые позволяют проводить ультрафиолетовое облучение в проточных фотореакторах, что делает рассматриваемый процесс технологичным.

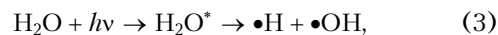
* Сергей Борисович Алексеев; Виктор Михайлович Орловский (orlovskii@loi.hcei.tsc.ru); Виктор Александрович Панарин; Алексей Иннокентьевич Суслов; Виктор Федотович Тарасенко.

1. Конверсия углеводородов и изменение концентрации водяного пара в природном газе под воздействием УФ-излучения

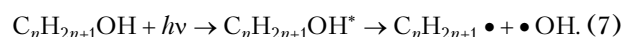
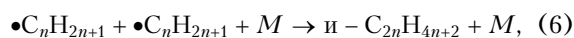
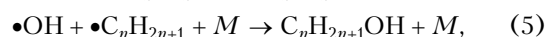
В исследованиях [4–8] по облучению природного газа ультрафиолетовым излучением $\lambda \sim 172$ нм было показано, что основными процессами при облучении ультрафиолетовым излучением являются процессы образования сложных молекул углеводородов и конверсия водяного пара. Механизм образования сложных углеводородов C_{6+} в реакциях с гидроксильными радикалами происходит по схеме



Фотолиз воды протекает с образованием высокоактивных радикалов $\bullet OH$ и $\bullet H$:



которые в дальнейшем вступают в химические реакции с углеводородами. Образовавшиеся радикалы затем рекомбинируют друг с другом или с гидроксильными радикалами, поэтому дальнейшее развитие процесса осуществляется по следующей схеме:



Таким образом, в природном газе с парами воды происходит синтез димеров и спиртов.

Численное моделирование показало, что в данной системе реакция (4) наиболее эффективно протекает с углеводородами C_{3+} . Константы скорости этой реакции с C_{3+} на 2–3 порядка выше, чем константы скорости аналогичных процессов взаимодействия радикалов $\bullet OH$ с молекулами метана или этана. Поэтому, несмотря на невысокие концентрации соединений C_3-C_6 в составе природного газа, они являются основными предшественниками радикалов $\bullet C_n H_{2n+1}$. На следующей стадии образовавшиеся радикалы димеризуются или рекомбинируют с $\bullet OH$. В результате синтезируются сложные молекулы C_{6+} изомерного строения и продукты неполного окисления углеводородов (спирты, альдегиды). Результаты экспериментальных измерений и численного моделирования концентраций компонентов природного газа после облучения Хе₂-эксилампой имеют корреляцию в пределах 10–15%.

2. Поглощение излучения с длиной волны 172 нм в природном газе

Размеры слоя эффективного поглощения УФ-излучения в значительной мере определяют геометрию опытно-конструкторской установки. Исследования поглощения излучения на длине волны 172 нм в сыром газе проводились на малом реакторе [8]. Изменение интенсивности излучения при изменении давления сырого природного газа в зазоре 33 мм фиксировалось после кварцевого окна марки КУ-2 фотоприемником (UV POVER METER, MODEL C8026, Hamamatsu) (рис. 1).

Кривая приведена для зазора 8 мм. Видно, что при этой геометрии мы можем рассчитывать на достаточно эффективное взаимодействие излучения с природным газом при давлениях до 80 атм. Эти опыты позволили определить геометрию испытательного стенда (фотореактор КУ-01).

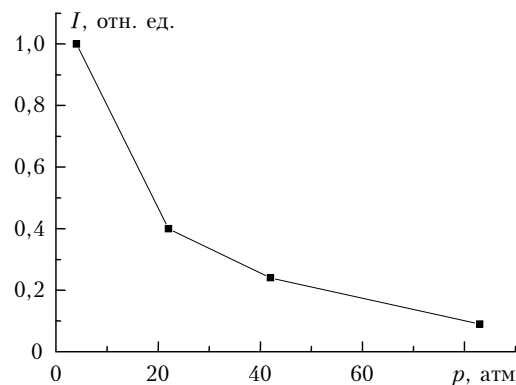


Рис. 1. Изменение интенсивности излучения от давления природного газа

3. Испытательный стенд и методики измерений

В испытательном стенде использовался проходной фотореактор КУ-01 с давлением природного газа 8 МПа. В фотореакторе использовалась эксилампа с длиной волны 172 нм и суммарной мощностью 10–15 Вт.

Испытания проходили на Мыльджинском газовом месторождении. Испытательный стенд представлен на рис. 2.

В стенде использовались вентили газовой магистрали, регулировки количества расхода газа, отбора газа и отбора конденсата. Стенд был конструктивно оборудован датчиками давления, температуры. В стенде имелись узлы фильтра очистки, сопла, сбора конденсата и рециркуляции газа, дозировки газа, отбора газа для измерения влажности, измерителя расхода газа, система подогрева задвижек.

Схема испытаний позволяла контролировать в процессе опытов температуру и давление на входе, выходе и непосредственно в фотореакторе. Она пре-



Рис. 2. Фотореактор КУ-01

дусматривала возможность отбора проб для газовой хроматографии и отбора конденсата от узла сбора конденсата и рециркуляции газа через балластный сосуд в процессе работы фотореактора.

В качестве измерительного средства для контроля содержания воды при испытании фотореактора использовался проточный гигрометр «Зима», изготовленный ООО ТПК «ВЕГА» при участии ИОА СО РАН.

Все данные с датчиков заводятся в блок контроля и выводятся на компьютер.

В опытах использовались одно-, четырехканальное и кольцевое сопла. Природный газ размещался в фотореакторе, обеспечивался режим дросселирования с перепадом давления на входе и в фотореакторе без облучения и с облучением УФ-излучением. После каждого опыта брались пробы конденсата и природного газа для определения компонентного состава углеводородов и пробы на определение «точки росы» по влаге и состава стабильных продуктов природного газа до и после облучения. Компонентный состав получаемого во время опытов конденсата исследовался хроматографическим способом.

4. Результаты испытаний и их интерпретация

На рис. 3 приведены зависимости выхода конденсата от скорости расхода газа для одноканального сопла (площадь 50 мм²), расположенного перед фильтром очистки.

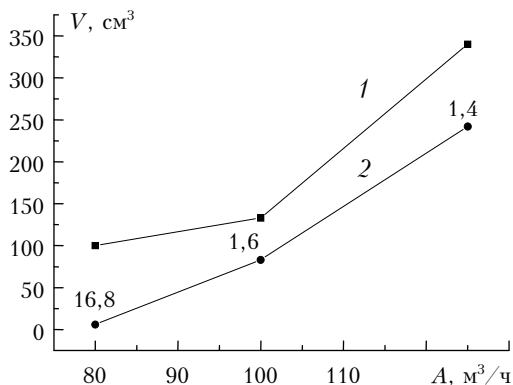


Рис. 3. Зависимость выхода газового конденсата от скорости расхода газа: 1 – газ облученный, 2 – без облучения

Видно, что в исследуемом диапазоне расхода газа при дросселировании в случае облучения струи природного газа наблюдается увеличение выхода конденсата. При расходе газа $A = 80 \text{ м}^3/\text{ч}$ выход конденсата увеличивается в 16,8; при $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ в 1,6, при $125 \text{ м}^3/\text{ч}$ в 1,4 раза. Максимальный выход конденсата в этих опытах составил $30 \text{ см}^3/\text{мин}$.

В экспериментах с четырехканальным соплом (площадь 4 см², 4 сопла), расположенным за фильтром, следует отметить опыты по наблюдению осушки природного газа при УФ-облучении (рис. 4). Опыты проводились при перепаде давления на входе фотореактора и в фотореакторе ~ 14 атм и перепаде

температур 24 и 30 °С. При УФ-облучении концентрация водяных паров уменьшается интенсивнее. Отметим также, что в опытах при включенном и выключенном источнике УФ-излучения наблюдается перегиб кривой при смене режима (рис. 4, кривая 3).

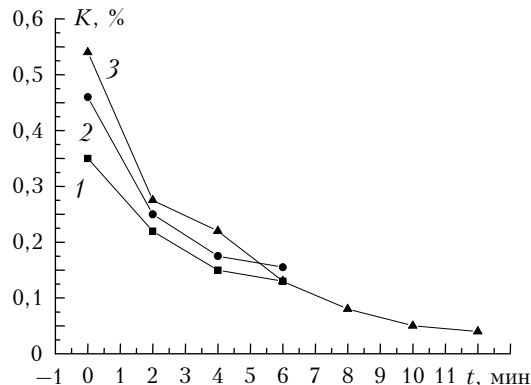


Рис. 4. Зависимость выхода газового конденсата от времени облучения газовой струи

Этим опытам соответствует следующий выход конденсата: $K = 60,4 \text{ см}^3$ при 6-минутном дросселировании с УФ-облучением (кривая 1); $42,6 \text{ см}^3$ при 6-минутном дросселировании без облучения (кривая 2); 367 см^3 при 12-минутном дросселировании, из них первые 6 мин с УФ-облучением (кривая 3).

Следует отметить опыт (3), когда мы смогли достигнуть минимальных концентраций паров воды и получить максимальный, как и в случае с одноканальным соплом, выход конденсата $30 \text{ см}^3/\text{мин}$. Возможно, такая циклическая обработка газовой струи может стать основой технологии обработки газа.

В основе технологии выделения конденсата из природного газа в нашем случае лежит эффект стимулированной конденсации под действием ультрафиолетового облучения, генерирующего активные центры: возбужденные частицы, ионы и радикалы. При этом происходит так называемая неравновесная конденсация. При внешнем инициировании источниками ионов и радикалов рост зародышей происходит при низком давлении углеводородного пара благодаря интенсивным процессам образования кластеров, имеющих очень высокую скорость. Процесс является цепным, и на каждую образовавшуюся частицу приходится десятки и сотни молекул зародыша.

Таким образом, энергозатраты на стимулированную конденсацию в десятки и сотни раз меньше затрат на образование одной активной частицы – возбужденной молекулы, радикала или иона. Под действием квантов излучения, как и было показано в расчетах, происходят фотолиз молекулы воды с образованием высокорезактивных гидроксильных радикалов и их последующее соединение со сложными молекулами углеводородов. Осушка газа, таким образом, сопровождается самоутилизацией воды, повышением содержания сложных молекул и синтезом продуктов неполного окисления (спиртов и альдегидов).

Опыты с кольцевым соплом (суммарная площадь трех сегментов $4,08 \text{ мм}^2$), расположенным после фильтра, дали выход конденсата на уровне 10 см^3 .

При этом отмечается увеличение плотности конденсата, полученного при облучении струи природного газа УФ-облучением. Хроматограммы процессов при использовании кольцевого сопла для расхода газа $120 \text{ м}^3/\text{ч}$ показали, что, в отличие от предыдущих опытов, в конденсате, полученном при облучении струи природного газа УФ-облучением, наблюдаются уменьшение компонентов C_3 , C_4 и увеличение C_7 и выше, что связано с конфигурацией сопла, имеющего малый зазор и развитую поверхность.

Таким образом, из этой серии испытаний видно, что использование сопел различной конфигурации позволяет увеличивать выход конденсата и влиять на его компонентный состав.

Рассмотрим зависимости выхода конденсата от времени работы при отборе конденсата от узла сбора конденсата и рециркуляции газа через балластный сосуд в процессе работы фотореактора. На рис. 5 приведены зависимости выхода конденсата от времени работы фотореактора для одноканального сопла (площадь 50 мм^2), расположенного перед фильтром очистки.

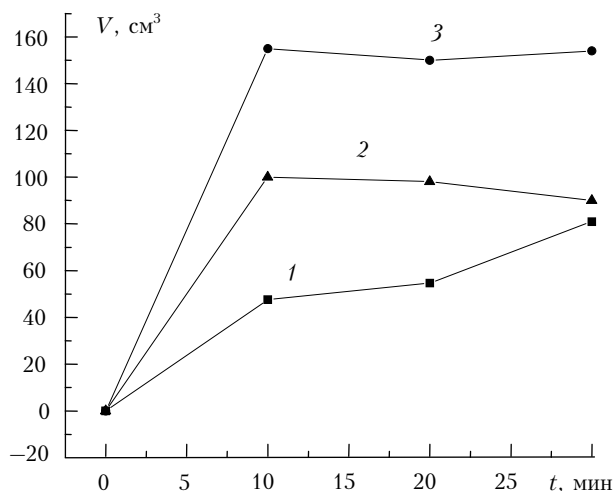


Рис. 5. Зависимость выхода конденсата от времени работы при расходе газа $105 \text{ м}^3/\text{ч}$ (кривая 1) и $125 \text{ м}^3/\text{ч}$ (кривые 2 и 3) для одноканального сопла

В этих 30-минутных опытах отбор конденсата производился через каждые 10 мин. В опытах при расходе газа $105 \text{ м}^3/\text{ч}$ (кривая 1) первые 20 мин фотореактор работал в режиме облучения и последние 10 мин без облучения. В этих опытах наблюдается увеличение выхода конденсата на последнем этапе. Возможно, имеет место эффект циклической обработки газовой струи, отмеченный ранее в работе [9]. Анализ хроматограмм для этой кривой отмечает увеличение выхода компонент C_7 и выше.

В опытах 30-минутных испытаний при расходе газа $125 \text{ м}^3/\text{ч}$ без облучения (кривая 2) и с УФ-облучением (кривая 3) имеют место достаточно равномерный выход конденсата в процессе измерений и увеличение выхода конденсата в 1,6 раза. Этот результат согласуется с опытами работы [9] при 6-минутном облучении струи природного газа.

В экспериментах с четырехканальным соплом (площадь 8 см^2 , 4 сопла), расположенным за фильтром, следует отметить опыты по наблюдению осушки природного газа при УФ-облучении. Опыты проводились при расходе газа $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ и 40-минутном облучении дважды при отключении УФ-источника через 20 мин. Эти два идентичных 40-минутных опыта дают разброс выхода конденсата не хуже 5%. Во втором опыте контролировалась концентрация воды, которая уменьшалась в процессе опыта от 218 до $140 \text{ мг}/\text{м}^3$. После 20-минутного облучения концентрация воды составляла $182 \text{ мг}/\text{м}^3$. Точка росы изменялась при этом на 8°C . При расходе газа $104 \text{ м}^3/\text{ч}$ проводился часовой опыт с облучением струи природного газа с отбором конденсата каждые 10 мин, который показал, что разброс выхода конденсата был не хуже 10%.

С кольцевым соплом (площадь $120 \times 0,4 = 48 \text{ мм}^2$) в раздельных 60-минутных опытах с облучением и без облучения струи газа с расходом $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ имеем увеличение выхода конденсата с УФ-облучением в 2,8 раза. Изменение концентрации влаги в пересчете на атмосферу составило в этом случае от 260 до $170 \text{ мг}/\text{м}^3$. Точка росы изменялась на 7°C .

Наилучшие результаты по осушке смогли получить с вихревым соплом (конструктивно это кольцевое сопло со спиральными направляющими для струи газа). В этом случае мы получили при расходе газа $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ увеличение выхода конденсата с УФ-облучением в 3 раза. Изменение концентрации влаги в пересчете на атмосферу составило в этом случае от 260 до $100 \text{ мг}/\text{м}^3$. Точка росы изменялась на 9°C .

Заключение

Показано, что воздействие мощного УФ-излучения с длиной волны 172 нм на природный газ с парами воды приводит к увеличению содержания тяжелых компонентов за счет направленных фотохимических процессов димеризации пропана и бутана.

Получено увеличение выхода конденсата при дросселировании природного газа в режиме облучения в 1,4–16 раз, и показано, что максимальным выходам конденсата соответствуют максимальные изменения точки росы.

Получено при обработке газовой струи УФ-облучением уменьшение концентрации воды в 11 раз (точка росы изменяется на 25°C).

Для зависимости выхода конденсата от времени работы при отборе конденсата от узла сбора конденсата и рециркуляции газа через балластный сосуд в процессе работы фотореактора получено увеличение выхода конденсата в 3 раза при расходе газа $100 \text{ м}^3/\text{ч}$ и в 1,6 раза при расходе газа $125 \text{ м}^3/\text{ч}$. Изменение концентрации влаги составило, в пересчете на атмосферу, от 260 до $100 \text{ мг}/\text{м}^3$. Точка росы изменилась при этом на 9°C .

Показано, что два идентичных 40-минутных опыта дают разброс изменения выхода конденсата не хуже 5%, а часовой опыт с отбором газа каждые 10 мин показывает изменение выхода не хуже 10%.

1. Гриценко А.И., Истомин В.А., Кульков А.Н., Сулейманов Р.С. Сбор и промысловая подготовка газа на северных месторождениях России. М.: Недра, 1999. 473 с.
2. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технологии обработки газа и конденсата. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1999. 596 с.
3. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. 677 с.
4. Медведев Ю.В., Иванов В.Г., Середа Н.И., Полыгалов Ю.Ю., Ерофеев В.И., Коровин С.Д., Ерофеев М.В., Соснин Э.А., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф., Истомин В.А. Воздействие мощного ультрафиолетового излучения на поток природного газа в проточном фотореакторе // Наука и техника в газовой промышленности. 2004. № 3–4. С. 83–87.
5. Алексеев С.Б., Кувшинов В.А., Лисенко А.А., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф. Фотореактор на основе Хе₂-эксилампы // Приборы и техн. эксперим. 2006. № 1. С. 142–144.
6. Ахмедов А.Ю., Ерофеев В.И., Ерофеев М.В., Истомин В.А., Коровин С.Д., Медведев Ю.В., Орловский В.М., Полыгалов Ю.И., Сергеев О.А., Соснин Э.А., Степанов В.П., Тарасенко В.Ф. Способ осушки природного газа. Проточный реактор для осушки природного газа / Пат. RU 2 284 850 С1. Приоритет 09.03.2005. Рег. № заявки 2005106634/15 от 9.03.2005. Опубл. 10.10.2006. Бюл. № 28.
7. Кувшинов В.А., Орловский В.М., Рождественский Е.А., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф. Изменение состава природного газа под действием излучения Хе₂-эксилампы // Оптика атмосф. и океана. 2006. Т. 19. № 9. С. 815–818.
8. Алексеев С.Б., Медведев Ю.В., Орловский В.М., Панарин В.А., Полыгалов Ю.И., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф. Динамика конверсии природного газа в режиме дросселирования при ВУФ-облучении // Оптика атмосф. и океана. 2008. Т. 21. № 8. С. 707–711.
9. Алексеев С.Б., Медведев Ю.В., Орловский В.М., Полыгалов Ю.И., Панарин В.А., Поплавский Ю.А., Сивница Л.Н., Суслов А.И., Тарасенко В.Ф. Конверсия природного газа под действием УФ-излучения // 8-й Петербург. Междунар. форум ТЭК: Сб. материалов. СПб., 8–10 апреля 2008. С. 50–53.

S.B. Alekseev, V.M. Orlovskii, V.A. Panarin, A.I. Suslov, V.F. Tarasenko. Natural gas conversion under influence of VUV radiation.

In the present work, a fundamentally new direction based on carrying out of photochemical processes in stream of gas with the use of high power sources of VUV radiation is considered.

In this work, results of investigations of VUV irradiation of native natural gas (wave-length $\lambda = 172$ nm) in a flow photo reactor (mode of throttling) are given. In trade conditions (pressure of gas in a trade chink 80 bar) was investigated, in a mode throttling, influence UV of radiation ($\lambda = 172$ nm) on phase transitions in the natural gas, containing steams of water. It is shown, that processing of gas stream UV by irradiation leads to increase in an exit of a condensate by 2–16 times and to reduction of concentration of water by 11 times (the dew-point changes by 17 °C).